

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000026349 A**(43) Date of publication of application: **25 . 01 . 00**

(51) Int. Cl.

C07C 39/17
B01J 27/10
C07C 37/20
// C07B 61/00

(21) Application number: **10195326**(22) Date of filing: **10 . 07 . 98**(71) Applicant: **HONSHU CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **ISODA YOICHIRO**
YAO KAZUHIKO
MARUYAMA TOMOYUKI

(54) **9,9-BIS(ALKYL
 SUBSTITUTED-4-HYDROXYPHENYL)FLUORENE
 AND ITS PRODUCTION**

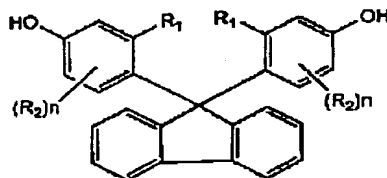
9-fluorenone.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

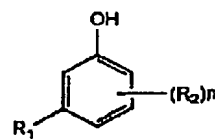
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound useful as a raw material of a highly heat resistant and highly transparent polyester resin, polyether resin, polyimide resin and epoxy resin and as a raw material of an optical material having a large refractive index and transparency, or the like.

SOLUTION: This 9, 9 bis(an alkyl-substituted-4-hydroxyphenyl)fluorene is a compound of formula I [R₁ is H or methyl; R₂ is a 2-4C alkyl, 5C or 6C cycloalkyl or the like; (n) is 1, 2], e.g. 9,9-bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl) fluorene. The compound of formula I is obtained by reacting 1 pt.mol 9- fluorenone with preferably 4-8 pts.mol alkylphenols of formula II (e.g.; o- isopropylphenol) in the presence of an acid catalyst (e.g.; hydrogen chloride gas or a conc. hydrogen chloride), by preferably simultaneously using an alkylmercaptane, and preferably using a reaction solvent (e.g.; methanol) at 20-80°C. The alkylmercaptane is used 3-20 mol.% based on the



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26349

(P2000-26349A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 39/17		C 0 7 C 39/17	4 H 0 0 6
B 0 1 J 27/10		B 0 1 J 27/10	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 37/20		C 0 7 C 37/20	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-195326

(22) 出願日 平成10年7月10日 (1998.7.10)

(71) 出願人 000243272

本州化学工業株式会社

東京都中央区京橋1丁目1番1号

(72) 発明者 磯田 陽一郎

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化

学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 八尾 和彦

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化

学工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

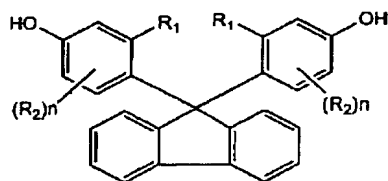
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 9, 9-ビス (アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン類とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐熱性、溶解性、可撓性で、光学材料として高屈折率、耐衝撃性の新樹脂の原料用であり、水酸基のメタ位にアルキル基をもつビスフェノール構造を有する新規な9, 9-ビス (アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン類とその製造方法を提供する。

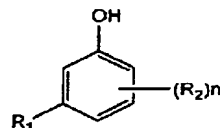
【解決手段】 一般式 I



(I)

(R₁ は水素又はメチル基で、R₁ が水素であるとき R₂ は C 2 ~ 4 のアルキル又は C 5 若しくは 6 のシクロアルキル基、R₁ がメチル基であるとき R₂ は C 1 ~ 4 のアルキル又は C 5 若しくは 6 のシクロアルキル基を示し、n は 1 又は 2 である。) の 9, 9-ビス (アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン類。またこれ

の製造方法であって、酸触媒の存在下に 9-フルオレンに一般式 II



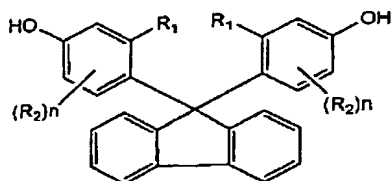
(II)

(R₁、R₂ 及び n は上記と同じである。) のアルキルフェノール類を反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)

【化1】

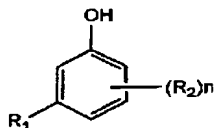


(I)

(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_1 が水素原子であるとき、 R_2 は炭素数2～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2であり、 R_1 がメチル基であるとき、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2である。)で表わされる9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類。

【請求項2】酸触媒の存在下に、9-フルオレノンに一般式(II)

【化2】



(II)

(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_1 が水素原子であるとき、 R_2 は炭素数2～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2であり、 R_1 がメチル基であるとき、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2である。)で表わされるアルキルフェノール類を反応させることを特徴とする請求項1に記載の9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の製造方法。

【請求項3】酸触媒と共にアルキルメルカプタンを併用する請求項2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐熱性で高透明性のポリエステル樹脂、ポリアーテル樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等の原料として有用であり、また、屈折率と透明性が大きい光学材料の原料等として有用である新規な9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ビスフェノール類を原料とする種々の樹脂において、従来に比べて、一層の耐熱性や種々の有機溶剤への溶解性、可撓性、また、光学材料とし

て、高屈折率に加えて、耐衝撃性を備えた新しい材料が強く要望されている。

【0003】このような技術環境において、従来、フェノール骨格にアルキル置換基を有しない9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを原料として得られる種々の樹脂は、高熱安定性で高屈折率なる特徴を有し、高耐熱性の樹脂や封止材料として有用であるほか、眼鏡レンズや光ディスク等の光学材料等としても有用であることが知られている。

10 【0004】このような樹脂について、例えば、ヨーロッパ特許第539778号公報には、電子関連レジスト材料としての用途が記載されており、特開平5-25268号公報には、共重合熱可塑性樹脂とそれを原料としたプラスチックレンズとしての用途が記載されており、米国特許第4707534号公報には、グリシジルエテル類としての用途が記載されている。また、高耐熱性ポリエステル樹脂への用途が米国特許第3546165号公報に記載されており、高耐熱性ポリカーボネート樹脂への用途がヨーロッパ特許第36629号公報や特開平2-304741号公報に記載されている。

20 【0005】更に、ヨーロッパ特許第25058号公報、特開平2-73823号公報、特開平3-14815号公報等には、エポキシ樹脂の原料としての用途が記載されており、ヨーロッパ特許第249262号公報やヨーロッパ特許第441047号公報には、その他、熱可塑性樹脂への用途が記載されている。

30 【0006】このように、フェノール骨格にアルキル置換基を有しない9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンについては、従来、その樹脂への利用が種々、知られているが、しかし、フェノール骨格にアルキル置換基を有する9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類としては、例えば、 α -クレゾールと9-フルオレノンとからの9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンの合成例が米国特許第4707534号公報に記載されており、また、2,6-キシレノールと9-フルオレノンとからの9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレンの合成例が米国特許第4612350号公報に記載されているものの、フェノール骨格にメチル基より高次のアルキル基を置換基として有する9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、従来、知られていない。

40 【0007】また、従来、ビスフェノール構造において、水酸基のメタ位にメチル基を有すると共に、オルソ位にもアルキル基を有するものは、通常のケトン類とフェノール類を用いることによっては、合成することが困難であり、従来、知られていない。

【0008】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明は、ビスフェノール類を原料とする種々の樹脂において、一層の耐熱

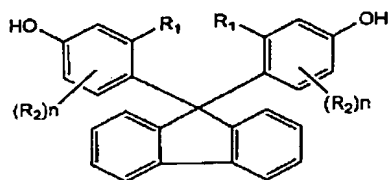
性、溶解性、可撓性を有し、また、光学材料として、高屈折率に加えて、耐衝撃性を備えた新しい材料への要望に
 応えて、フェノール骨格にメチル基より高次のアルキ
 ル基を置換基として有し、そのような樹脂や光学材料の
 の原料として有用である9,9-ビス(アルキル置換-4-
 -ヒドロキシフェニル)フルオレン類と、更には、従来
 の通常のケトン類とフェノール類との反応によっては、
 合成が困難であった水酸基のメタ位にアルキル基をもつ
 ビスフェノール構造を有する新規な9,9-ビス(アルキ
 ル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と、そのよ
 うなフルオレン類の製造方法を提供することを目的とす
 る。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式
 (I)

【0010】

【化3】



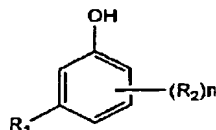
(I)

【0011】(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_1 が水素原子であるとき、 R_2 は炭素数2~4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2であり、 R_1 がメチル基であるとき、 R_2 は炭素数1~4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2である。)で表わされる9,9-ビス(アルキル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類が提供される。

【0012】このような9,9-ビス(アルキル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、本発明に従って、
 酸触媒の存在下に、9-フルオレノンに一般式(II)

【0013】

【化4】



(II)

【0014】(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_1 が水素原子であるとき、 R_2 は炭素数2~4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2であり、 R_1 がメチル基であるとき、 R_2 は炭素数1~4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2である。)で表わされるアルキルフェノール類を反応させる

ことによって得ることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明による9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、前記一般式(I)で表わされ、 R_1 が水素原子であるとき、 R_2 は炭素数2~4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、具体的には、炭素数2~4のアルキル基は、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、好ましくは、炭素数3以上のアルキル基であり、炭素数が3以上であるアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、好ましくは、分岐鎖状であり、炭素数5若しくは6のシクロアルキル基は、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり、好ましくは、シクロヘキシル基であり、 n は1又は2である。

【0016】他方、 R_1 がメチル基であるとき、 R_2 は炭素数1~4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、炭素数1~4のアルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、炭素数が3以上であるアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、好ましくは、分岐鎖状であり、炭素数5若しくは6のシクロアルキル基は、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり、好ましくは、シクロヘキシル基であり、 n は1又は2である。

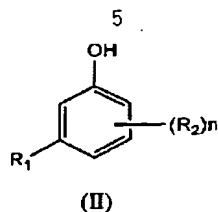
【0017】従って、このような本発明による9,9-ビス(アルキル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の好ましい具体例として、例えば、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec.-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert.-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロペンチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジイソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert.-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルフェニル)フルオレン

9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-tert.-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル)フルオレン等を挙げることができる。

【0018】本発明によるこのような9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、本発明に従って、酸触媒の存在下に、9-フルオレノンに一般式(III)

【0019】

【化5】



【0020】(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_1 が水素原子であるとき、 R_2 は炭素数2～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2であり、 R_1 がメチル基であるとき、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は1又は2である。)で表わされるアルキルフェノール類を反応させることによって得ることができる。

【0021】上記一般式(II)で表わされるアルキルフェノール類において、 R_1 が水素原子であるとき、 R_2 は炭素数2～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、炭素数2～4のアルキル基は、具体的には、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、好ましくは、炭素数3以上のアルキル基であり、炭素数が3以上であるアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、好ましくは、分岐鎖状であり、炭素数5若しくは6のシクロアルキル基は、具体的には、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり、好ましくは、シクロヘキシル基であり、 n は1又は2である。

【0022】他方、 R_1 がメチル基であるとき、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、炭素数1～4のアルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、炭素数が3以上であるアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、好ましくは、分岐鎖状であり、炭素数5若しくは6のシクロアルキル基は、具体的には、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり、好ましくは、シクロヘキシル基であり、 n は1又は2である。

【0023】従って、このようなアルキルフェノール類の好ましい具体例として、例えば、*o*-イソプロピルフェノール、*o*-sec-ブチルフェノール、*o*-tert-ブチルフェノール、2,5-キシレノール、2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール等を挙げることができる。

【0024】本発明による9,9-ビス(アルキル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の製造において、限定されるものではないが、通常、アルキルフェノール類は、9-フルオレノン1モル部に対して、少なくとも2モル部が用いられ、好ましくは、9-フルオレノン1モル部に対して、4～8モル部が用いられる。アルキルフェノール類が9-フルオレノン1モル部に対して2モル部よりも少ないときは、副生物の生成が多くなって、目的物の収率が低下する。しかし、アルキルフェノール類

6

を9-フルオレノン1モル部に対して8モル部より多く用いても、生産性が低く、また、原料アルキルフェノール類の回収量が多くなるので、プロセス経済上、不利である。

【0025】本発明において、9-フルオレノンと上記アルキルフェノール類との反応は、酸触媒の存在下に行なわれる。この触媒としては、塩化水素ガス、濃塩酸、60～98%硫酸、85%リン酸、メタンスルホン酸が単独で、又は2種以上が併用されるが、好ましくは、反応系内を飽和させる状態で塩化水素ガスが用いられる。

【0026】本発明によれば、反応を一層促進するために、好ましくは、上記酸触媒と共にチオール類が併用される。このチオール類としては、炭素数1～12のアルキルメルカプタンが好ましく、例えば、メチルメルカプタンナトリウム、エチルメルカプタンナトリウム、*n*-オクチルメルカプタンナトリウム、*n*-ラウリルメルカプタンナトリウム等が用いられる。このようなアルキルメルカプタンは、通常、9-フルオレノンに対して、3～20モル%の範囲で用いられる。

【0027】本発明による9,9-ビス(アルキル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の製造において、9-フルオレノンが常温では固体(融点85℃)であるので、別の原料であるアルキルフェノール類も常温で固体であるときは、好ましくは、反応溶剤が用いられる。この反応溶剤としては、例えば、脂肪族アルコール、芳香族炭化水素又はこれらの混合物が好ましく、特に、メタノール、トルエン又はこれらの混合物が好ましい。

【0028】本発明によれば、原料、反応溶剤及びアルキルメルカプタンを反応容器に一括して仕込んだ、反応系に塩化水素ガスを吹き込んでもよいが、好ましくは、アルキルフェノール類とアルキルメルカプタンと溶剤を反応容器に仕込んだ後、反応系内が飽和するまで、塩化水素ガスを吹き込み、その後、9-フルオレノンとアルキルフェノール類とからなる混合物か、又は9-フルオレノンとアルキルフェノール類と溶剤とからなる混合物を滴下するのが望ましい。

【0029】反応温度は、特に、限定されるものではないが、反応温度が低すぎるときは、反応速度が遅く、他方、反応温度が高すぎるときは、望ましくない副反応が起こって、目的物の収率の低下を招くので、通常は、20～80℃の範囲が好ましい。反応は、液体クロマトグラフィー分析又はガスクロマトグラフィー分析にて追跡することができ、反応混合物中に未反応9-フルオレノンが存在せず、目的物の生成量の増加がみられない時点まで反応の終点とする。

【0030】反応終了後は、反応混合物にアルカリ水溶液を加えて、反応混合物を中和し、次いで、これに適宜の有機溶剤、例えば、脂肪族ケトンを加え、目的物を再結晶させ、濾過し、分離すればよい。場合によっては、このようにして得られた目的物を適宜の溶剤、例えば、

脂肪酸ケトンやこれと水との混合溶剤から再結晶すれば、一層、高純度の目的物を得ることができる。

【0031】反応混合物の中和のための上記アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液や第二リン酸ナトリウム水溶液等が好ましく、反応混合物は、これらによって、通常、 $\text{pH} 3 \sim 6$ まで中和される。

【0032】また、目的物の再結晶のための脂肪酸ケトン溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、オクタノン類、ノナノン類、デカノン類、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、メチルシクロヘキサノン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン等を挙げることができる。これらのなかでも、特に、アセトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノンが好ましい。これらの再結晶溶剤は、何ら、限定されるものではないが、通常、粗製品の5～50倍重量の範囲で用いられる。

【0033】

【発明の効果】以上のように、本発明による9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、分子骨格にフルオレニリデン基を有し、これを介してアルキル置換フェノール骨格2つが結合されてなるビスフェノール類であって、好ましい態様においては、フェノール性水酸基のオルソ位(とメタ位と)にアルキル基を有する。特に、フェノール性水酸基のメタ位にアルキル基を有するビスフェノール類は、従来、知られていない。

【0034】従って、このような新規なビスフェノール類は、これを原料とすることによって、フルオレン骨格による高耐熱性、高屈折率の特徴に加え、種々の有機溶剤に対する溶解性、可溶性を有する新たな樹脂を得ることができ、かくして、本発明による9,9-ビス(アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、従来にない機能や特性を備えた新しい樹脂や光学材料の製造を可能とするものである。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0036】実施例1

(9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)フルオレンの合成) 攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却器を備えた1000mL容量四つ口フラスコに α -イソプロピルフェノール274g(2.01mol)と n -オクチルメルカプタン4.5gを仕込み、系内を窒素ガス置換した後、内温を45～50℃に保ちながら、系内が飽和するまで塩化水素ガスを吹き込んだ。次いで、 α -イソプロピルフェノール136g(1.00mol)と9-フルオレノン90g(0.50mol)との

混合物を2時間で滴下した後、攪拌下に2時間反応させて、白色の反応混合物(スラリー)を得た。液体クロマトグラフィーにて未反応の9-フルオレノンが残存しないことを確認した。このスラリーに16%水酸化ナトリウム水溶液84.7gを滴下して、反応混合物を $\text{pH} 4 \sim 5$ まで中和した。

【0037】次いで、このように中和した反応混合物にアセトン180gを加えて、結晶を溶解、再結晶させた後、室温で遠心濾過し、水洗し、粗ケーキ263.7gを得た。このケーキにメチルイソブチルケトン527gと水264gを加え、昇温して、水層を分液除去した後、再結晶し、20℃で濾過、水洗し、減圧乾燥して、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)フルオレン188.2gを白色結晶として得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度99.9%。

【0038】融点: 207.0℃(メトラー法)

質量分析(m/z): 434(M^+)、391(M -プロピル)、299(M -プロピルフェノール)

赤外線吸収スペクトル(cm^{-1}):

20 (A) フェノール性水酸基に特有の強い吸収ピーク: 3541.1

(B) 上記以外の強い吸収ピーク: 1606.6、1502.4、1463.9、1447.5、1413.7、1360.7、1082.0、942.2、833.2、808.1、743.5、658.6、616.2

(C) ベンゼン環特有の吸収ピーク: 2964.4～2866

プロトンNMRスペクトル(DMSO溶媒、60MHz)

30 化学シフト(δ 値、ppm)、シグナル形及び積分比:

(A) 0.98～1.08(2重線、12H、 $-\text{CH}_3$)

(B) 2.91～3.32(多重線、2H、 $-\text{CH}-$)

(C) 6.55～7.89(多重線、14H、芳香核水素)

(D) 9.09(単線、2H、 $-\text{OH}$)

【0039】実施例2

(9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec.-ブチルフェニル)フルオレンの合成) 攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却器を備えた2000mL容量四つ口フラスコに α -sec.-ブチルフェノール315g(2.10mol)、水4.5g、 n -ドデシルメルカプタン6.5g及びトルエン45gを仕込み、系内を窒素ガス置換した後、内温を45～50℃に保ちながら、系内が飽和するまで塩化水素ガスを吹き込んだ。次いで、 α -sec.-ブチルフェノール135g(0.90mol)と9-フルオレノン90g(0.50mol)との混合物を1時間で滴下した後、トルエン45gを加え、内温を50～55℃に昇温し、更に、攪拌下に3時間反応させた。液体クロマトグラフィーにて反応混合物中に未反応の9-フルオレノンが残存しないことを確認した。

50 【0040】以下、実施例1と同様にして、反応混合物

を中和し、内温を75~80℃まで昇温した後、水層を分液除去し、アセトン180gを加え、再結晶させた後、室温まで冷却し、濾過し、水洗し、粗ケーキ203.8gを得た。このケーキにメチルイソブチルケトン200gと水200gを加え、昇温して、水層を分液除去した後、再結晶し、20℃で濾過、水洗し、減圧乾燥して、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec. -ブチルフェニル)フルオレン140gを白色結晶として得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度99.9%。

【0041】融点：153.4℃(メトラ法)

質量分析(m/z)：462(M⁺)、405(M-ブチル)、313(M-ブチルフェノール)

赤外線吸収スペクトル(cm⁻¹)：

(A) フェノール性水酸基に特有の強い吸収ピーク：3529.5~3438.8

(B) 上記以外の強い吸収ピーク：1606.6、1501.5、1447.5、1413.7、1378.0~1084.9、811.0、736.8、659.6、618.1

(C) ベンゼン環特有の吸収ピーク：2960.5~2871.8

プロトンNMRスペクトル(CDCl₃ 溶媒、60MHz)

化学シフト(δ値、ppm)、シグナル形及び積分比：

(A) 0.65~1.73(多重線、16H、-CH₃、CH₂-)

(B) 2.57~3.17(多重線、2H、-CH<)

(C) 4.64(単線、2H、-OH)

(D) 6.33~7.72(多重線、14H、芳香核水素)

【0042】実施例3

(9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert.-ブチルフェニル)フルオレンの合成) 攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却器を備えた1000mL容量四つ口フラスコにo-tert.-ブチルフェノール278g(1.85mol)、水4.8g及びトルエン45gを仕込み、系内を窒素ガス置換した後、内温を20~25℃に保ちながら、系内が飽和するまで塩化水素ガスを吹き込み、この後、10%メチルメルカプタンナトリウム溶液5gを仕込んだ。次いで、o-tert.-ブチルフェノール135g(0.90mol)と9-フルオレン90g(0.50mol)との混合物を3時間で滴下し、更に、攪拌下に2時間反応させた。液体クロマトグラフィーにて反応混合物中に未反応の9-フルオレンが残存しないことを確認した後、16%水酸化ナトリウム水溶液とアセトン180gを滴下して、反応混合物をpH6~7まで中和した。

【0043】内温を70℃まで昇温した後、20℃まで冷却して、遠心濾過し、水洗して、粗ケーキ330.2gを得た。このケーキにメチルイソブチルケトン650gと水325gを加え、昇温して、水層を分液除去した後、再結晶し、20℃で濾過、水洗し、減圧乾燥して、

9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert.-ブチルフェニル)フルオレン200.2gを白色結晶として得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度99.5%。

【0044】融点：247.5℃(メトラ法)

質量分析(m/z)：462(M⁺)、405(M-ブチル)、313(M-ブチルフェノール)

赤外線吸収スペクトル(cm⁻¹)：

(A) フェノール性水酸基に特有の強い吸収ピーク：3544.9

10 (B) 上記以外の強い吸収ピーク：1603.7、1503.4、1484.1、1446.5、1388.7~1083.0、884.3、803.3、755.1、732.9、746.4、658.6、615.2

(C) ベンゼン環特有の吸収ピーク：2959.6~2864.1

プロトンNMRスペクトル(DMSO溶媒、60MHz)

化学シフト(δ値、ppm)、シグナル形及び積分比：

(A) 1.21(単線、18H、-CH₃)

20 (B) 6.56~7.90(多重線、14H、芳香核水素)

(C) 9.14(単線、2H、-OH)

【0045】実施例4

(9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)フルオレンの合成) 攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却器を備えた2000mL容量四つ口フラスコに2,5-キシレノール215g(1.76mol)、n-オクチルメルカプタン4.5g及びメタノール92.1gを仕込み、系内を窒素ガス置換した後、内温を40~45℃に保ちながら、系内が飽和するまで塩化水素ガスを吹き込んだ。次いで、2,5-キシレノール90g(0.74mol)、9-フルオレン90g(0.50mol)及びメタノール38.6gの混合物を1.5時間で滴下し、更に、攪拌下に1.5時間反応させた後、メタノール139.3gを追加し、16%水酸化ナトリウム水溶液とアセトン72gを滴下して、反応混合物をpH5~6まで中和した。

【0046】内温を70℃まで昇温した後、20℃まで冷却して、遠心濾過し、水洗して、粗ケーキ222.4gを得た。このケーキにメチルイソブチルケトン220g、アセトン105g及び水220gを加え、80℃まで昇温した後、20℃で濾過、アセトン洗浄した後、減圧乾燥して、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)フルオレン155.0gを薄いベージュ色の結晶として得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度99.0%。

【0047】融点：277.9℃(DSC法)

質量分析(m/z)：286(M⁺)、271(M-メチル)、165(M-2,5-キシレノール)

赤外線吸収スペクトル(cm⁻¹)：

50 (A) フェノール性水酸基に特有の強い吸収ピーク：3

530.5

(B) 上記以外の強い吸収ピーク: 1614.3、1577.7、1507.3、1448.4、1386.7~1076.2、755.1、742.5、616.2

(C) ベンゼン環特有の吸収ピーク: 2969.2~2925.8

プロトンNMRスペクトル (DMSO溶媒、60MHz)

化学シフト (δ 値、ppm)、シグナル形及び積分比:

(A) 1.84 (単線、12H、 $-\text{CH}_3$)

(B) 6.47~7.88 (多重線、12H、芳香核水素)

(C) 8.95 (単線、2H、 $-\text{OH}$)

【0048】実施例5

(9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルフェニル)フルオレン)の合成) 攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却器を備えた1000mL容量四つ口フラスコに2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール108.6g (0.4mol)、*n*-オクチルメルカプタン0.9g及びメタノール53gを仕込み、系内を窒素ガス置換した後、内温を30~35℃に保ちながら、系内が飽和するまで塩化水素ガスを吹き込んだ。次いで、2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール27.2g (0.1mol)、9-フルオレン-18g (0.1mol)及びメタノール8.2gの混合物を1.5時間で滴下し、更に、2時間、攪拌下に反応させた後 16%水酸化ナトリウム水溶液95.4gを滴下して、反応混合物を

* pH5~6まで中和した。

【0049】内温を80℃まで昇温し、水層を分液除去し、メタノールを蒸留にて回収した後、シクロヘキサン240gと水36gを加えて、再結晶させ、20℃まで冷却して、遠心濾過し、水洗、減圧乾燥して、粗ケーキ59.1gを得た。このケーキを減圧乾燥して、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルフェニル)フルオレン32gを淡褐色結晶として得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度98.0%。

10 【0050】融点: 221.2℃ (DSC法)

質量分析 (m/z): 542 (M^+)、527 (M -メチル)、459 (M -シクロヘキシル)、269 (M -2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)

赤外線吸収スペクトル (cm^{-1}):

(A) フェノール性水酸基に特有の強い吸収ピーク: 3396.4

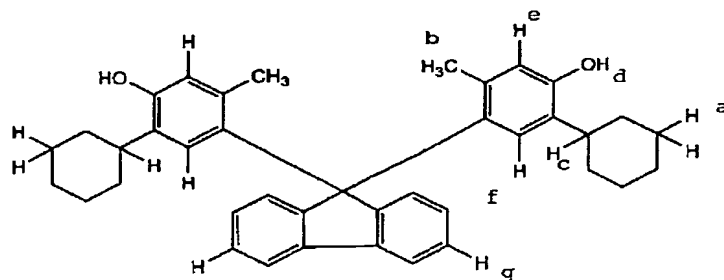
(B) 上記以外の強い吸収ピーク: 1696.3、1507.3、1447.5、1404.1、1363.6~1082.0、998.1、862.1、744.5

20 (C) ベンゼン環特有の吸収ピーク: 2924.8~2850.6

プロトンNMRスペクトル (CDCl_3 溶媒、60MHz):

【0051】

【化6】



【0052】

※ ※ 【表1】

化学シフト (δ)	シグナル	プロトン数	帰属
0.84~1.41	m	20	a
1.67	s	6	b
2.49~2.91	m	2	c
4.83	s	2	d
6.40	s	2	e
6.82	s	2	f
7.21~7.74	m	8	g

(8)

特開2000-26349 (P2000-26349A)

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 智之

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化

学工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB46 AC25 BA52

BA66 FC22 FC52 FC56 FE13

4H039 CA40 CA41 CD10 CD40